

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-230168

(P2000-230168A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 K 3/14

識別記号

5 2 0

F I

C 0 9 K 3/14

テマコード (参考)

5 2 0 C

5 2 0 K

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平11-31657

(22) 出願日

平成11年2月9日 (1999.2.9)

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 小川 博

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島工場内

(72) 発明者 竹中 稔

大阪市中央区大手通3丁目2番27号 大塚化学株式会社内

(74) 代理人 100095382

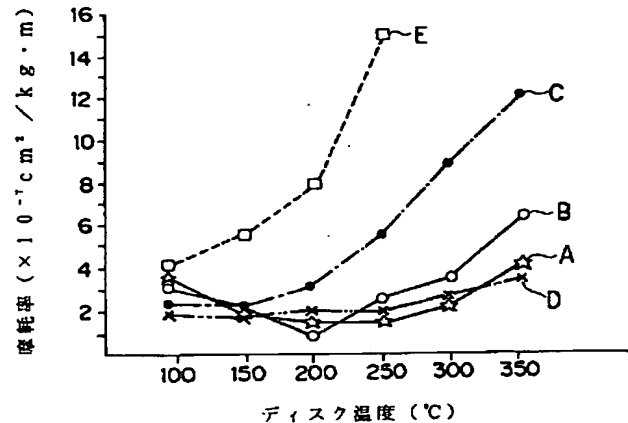
弁理士 目次 誠 (外1名)

(54) 【発明の名称】 摩擦材

(57) 【要約】

【課題】 摩擦摩耗特性に優れ、かつ成形機等の供給路において付着等が生じにくい、生産性に優れた摩擦材を得る。

【解決手段】 摩擦調整剤として、一般式 (1)  $A, M, Ti, O$  (式中Aはリチウムを除くアルカリ金属、Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、ガリウム、マンガンより選ばれる1種または2種以上を、xは0.5~1.0、yは0.25~1.0の数をそれぞれ示す。) で表される層状・板状チタン酸塩、及び一般式 (2)  $H, (M', ) , Ti, O, \cdot nH, O$  (但し、M' はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、ガリウム、マンガンより選ばれる1種または2種以上を、xは0.5~1.0、yは0.25~1.0、zは0または1を、nは $0 \leq n \leq 2$ の数をそれぞれ示す。) で表される層状・板状チタン酸より選ばれる1種または2種以上を3~50重量%含有することを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 摩擦調整剤として、一般式(1)  $A, M, Ti_{x-y}, O_z$  (式中Aはリチウムを除くアルカリ金属、Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、ガリウム、マンガンより選ばれる1種または2種以上を、xは0.5~1.0、yは0.25~1.0の数をそれぞれ示す。)で表される層状・板状チタン酸塩、及び一般式(2)  $H, (M', ), Ti_{x-y}, O_z \cdot nH_2O$  (但し、M'はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、ガリウム、マンガンより選ばれる1種または2種以上を、xは0.5~1.0、yは0.25~1.0、zは0または1を、nは $0 \leq n \leq 2$ の数をそれぞれ示す。)で表される層状・板状チタン酸より選ばれる1種または2種以上を3~50重量%含有することを特徴とする摩擦材。

【請求項2】 一般式(1)におけるAがカリウムであり、Mが亜鉛またはマグネシウムである層状・板状チタン酸塩を摩擦調整剤として含有する請求項1に記載の摩擦材。

【請求項3】 一般式(2)におけるM'が亜鉛またはマグネシウムである層状・板状チタン酸を摩擦調整剤として含有する請求項1に記載の摩擦材。

【請求項4】 一般式(1)におけるAがカリウムであり、Mがリチウムである層状・板状チタン酸塩を摩擦調整剤として含有する請求項1に記載の摩擦材。

【請求項5】 層状・板状チタン酸塩または層状・板状チタン酸が、長径10~500 $\mu$ m、短径(厚み)50~1000nmである請求項1~4のいずれか1項に記載の摩擦材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、航空機、鉄道車両及び産業用機器等の制動装置に用いられる制動部材用材料、例えばクラッチフェーシング用材料及びブレーキ用材料等として好適な摩擦材に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】制動部材における摩擦材としては、これまでアスベストを有機系または無機系の結合剤に分散させ結着成形してなる摩擦材が使用されてきた。しかしながら、このものは耐熱性等の摩擦摩耗特性が不十分であるとともに、アスベストは発癌性等の環境衛生上の問題を有することから代替品の開発が強く要望されている。

【0003】斯かる要望に対し、チタン酸カリウム繊維を基材繊維または摩擦調整剤として用いた摩擦材が提案されている。チタン酸カリウム繊維はアスベストのような発癌性を持たず、耐熱性に優れ、フェード現象の防止や摩擦特性の熱安定性向上に有効であるという優れた特徴を有している。

【0004】しかしながら、チタン酸カリウム繊維を配合した摩擦材においても、制動装置の「鳴き」の問題の解決には十分対応できていないのが現状である。また、チタン酸カリウム繊維は繊維形状を有しているため嵩高く、流動性に劣り、製造時点において供給路の壁に付着して、これを閉塞させるといった問題点を有している。

【0005】本発明の目的は、上記従来の問題点を解消することにより、摩擦摩耗特性に優れ、かつ生産性に優れた摩擦材を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の摩擦材は、摩擦調整剤として、一般式(1)  $A, M, Ti_{x-y}, O_z$  (式中Aはリチウムを除くアルカリ金属、Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、ガリウム、マンガンより選ばれる1種または2種以上を、xは0.5~1.0、yは0.25~1.0の数をそれぞれ示す。)で表される層状・板状チタン酸塩、及び一般式(2)  $H, (M', ), Ti_{x-y}, O_z \cdot nH_2O$  (但し、M'はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、ガリウム、マンガンより選ばれる1種または2種以上を、xは0.5~1.0、yは0.25~1.0、zは0または1を、nは $0 \leq n \leq 2$ の数をそれぞれ示す。)で表される層状・板状チタン酸より選ばれる1種または2種以上を3~50重量%含有することを特徴としている。ここでAとして具体的には、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムが挙げられる。

【0007】本発明で摩擦調整剤として用いる前記一般式(1)で表される層状・板状チタン酸塩及び前記一般式(2)で表される層状・板状チタン酸は、いずれも温度変化に安定な摩擦摩耗特性を有するものであり、摩擦材用摩擦調整剤として好適なものである。しかも、チタン酸カリウム繊維のような繊維形状を有していないため、製造工程において供給路を閉塞する虞が少なく、加えて吸入性繊維による労働環境の悪化を生じることがない。

## 【0008】

【発明の実施の形態】前記一般式(1)で表される層状・板状チタン酸塩の具体例としては、 $K_{0.5}Zn_{0.5}Ti_{1-x-y}O_z$ 、 $K_{0.5}Mg_{0.5}Ti_{1-x-y}O_z$ 、及び $K_{0.5}Li_{0.5}Ti_{1-x-y}O_z$ を例示できる。また、一般式(2)で表される層状・板状チタン酸の具体例としては、 $H_{0.5}Zn_{0.5}Ti_{1-x-y}O_z \cdot nH_2O$  (nは $0 \leq n \leq 2$ の数を示す。)、 $H_{0.5}Mg_{0.5}Ti_{1-x-y}O_z \cdot nH_2O$  (nは $0 \leq n \leq 2$ の数を示す。)、 $H_{0.5}Li_{0.5}Ti_{1-x-y}O_z \cdot nH_2O$  (nは $0 \leq n \leq 2$ の数を示す。)を例示できる。

【0009】一般式(2)で表される層状・板状チタン酸は、一般式(1)で表される層状・板状チタン酸塩を酸処理して、Aのサイトのアルカリ金属イオンを水素イ

10

20

30

40

50

オンと置換することにより得ることができる。酸処理に用いる酸としては、最も一般的には塩酸が用いられるが、塩酸に限定されるものではなく、その他の鉍酸及び有機酸などを用いることができる。例えば、 $K_{0.5}Mg_{0.5}Ti_{1.5}O_4$  で示される層状・板状チタン酸塩を酸処理することにより、 $H_{0.5}Mg_{0.5}Ti_{1.5}O_4 \cdot nH_2O$  ( $n$ は  $0 \leq n \leq 2$  の数を示す。) で示される層状・板状チタン酸を得ることができる。

【0010】本発明で用いる層状・板状チタン酸塩及び層状・板状チタン酸の形状としては、摩擦摩耗特性向上の観点から、長径  $10 \sim 500 \mu m$ 、短径(厚み)  $50 \sim 1000 nm$  のものが特に好ましく用いられる。

【0011】また、これらの層状・板状チタン酸塩及び層状・板状チタン酸は、本発明の摩擦材中に  $3 \sim 50$  重量%配合される。これは  $3$  重量%以上配合しないと、摩擦摩耗特性の改善効果を発現させることができないからであり、また  $50$  重量%を超えて配合しても、摩擦摩耗特性の効果改善はそれ以上期待できないため経済的に不利となるからである。

【0012】本発明で摩擦調整剤として用いる一般式(1)の層状・板状チタン酸塩及び一般式(2)の層状・板状チタン酸の合成方法としては特に制限されるものではないが、例えば以下の方法により製造することができる。

【0013】例えば、 $K_{0.5}Mg_{0.5}Ti_{1.5}O_4$  ( $A$  がカリウムであり、 $M$  がマグネシウムであり、 $x$  が  $0.8$ 、 $y$  が  $0.4$  である一般式(1)の層状・板状チタン酸塩)の合成を例にとると、 $(K_2O)_{0.5}$ 、 $(MgO)_{0.5}$ 、 $(TiO_2)_{1.5}$  のモル比の割合となるように混合した結晶原料粉末に  $(K_2O)_{0.5}$ 、 $(MgO)_{0.5}$  のモル比の割合となるように混合したフラックス原料粉末を  $30:70$  のモル百分率の割合で混合する。この混合物を  $1100 \sim 1200^\circ C$  の温度で加熱し、その後、徐冷して結晶を育成する。得られた生成物を水で温湿し、フラックスを除去して本発明の層状・板状チタン酸塩の一つである  $K_{0.5}Mg_{0.5}Ti_{1.5}O_4$  を得ることができる。

【0014】尚、当業者であれば原料及び混合モル比を適宜調整することにより、任意の  $A$ 、 $M$ 、 $x$ 、 $y$  の値を有する一般式(1)の層状・板状チタン酸塩を得ることができるのは明らかであろう。また、一般式(1)の層状・板状チタン酸塩を酸処理してアルカリ金属を水素と置換することにより一般式(2)の層状・板状チタン酸を得ることができる。

【0015】本発明の摩擦材の具体例としては、例えば基材繊維、摩擦調整剤及び結合剤からなる摩擦材を例示できる。該摩擦材中の各成分の配合割合としては、基材繊維  $1 \sim 60$  重量部、摩擦調整剤は一般式(1)で表される層状・板状チタン酸塩及び一般式(2)で表される層状・板状チタン酸を含め  $20 \sim 80$  重量部、結合剤  $1$

$0 \sim 40$  重量部、その他の成分を  $0 \sim 60$  重量部を例示できる。

【0016】基材繊維としては、例えばアラミド繊維等の樹脂繊維、スチール繊維、黄銅繊維等の金属繊維、炭素繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、ロックウール、木質パルプ等を挙げられる。これらの基材繊維は、分散性及び結合剤との密着性向上のためにアミノシラン系、エポキシシラン系またはビニルシラン系等のシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤あるいはリン酸エステル等の表面処理を施して用いてもよい。

【0017】本発明の摩擦材における摩擦調整剤としては、一般式(1)で表される層状・板状チタン酸塩及び一般式(2)で表される層状・板状チタン酸のいずれか  $1$  種以上に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、他の摩擦調整剤を併用してもよい。例えば、加硫または未加硫の天然、合成ゴム粉末、カシュー樹脂粉末、レジングラスト、ゴムダスト等の有機物粉末、カーボンブラック、黒鉛粉末、二硫化モリブデン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、クレー、マイカ、タルク、ケイソウ土、アンチゴライト、セピオライト、モンモリロナイト、ゼオライト、三チタン酸ナトリウム、五チタン酸ナトリウム、六チタン酸カリウム、八チタン酸カリウム等の無機質粉末、銅、アルミニウム、亜鉛、鉄等の金属粉末、アルミナ、シリカ、酸化クロム、酸化チタン、酸化鉄等の酸化物粉末等が挙げられる。

【0018】結合材としては、フェノール樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ユリア樹脂等の熱硬化性樹脂、天然ゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリイソプレンゴム、アクリルゴム、ハイスチレンゴム、スチレンプロピレンジエン共重合体等のエラストマー、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性液晶ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂等の有機質結合剤及びアルミナゾル、シリカゾル、シリコーン樹脂等の無機質結合剤を例示できる。

【0019】本発明の摩擦材には、前記各成分に加えて、必要に応じて防錆剤、潤滑剤、研削剤等の成分を配合することができる。本発明の摩擦材の製造に際しては、特に制限はなく、従来公知の摩擦材の製造方法に準じて適宜製造することができる。

【0020】本発明の摩擦材の製造方法の一例を挙げれば、基材繊維を結合剤中に分散させ、摩擦調整剤及び必要に応じて配合されるその他の成分を組み合わせさせて配合して摩擦材組成物を調製し、次いで金型中に該組成物を注入し加圧加熱して結着成形する方法を例示できる。

【0021】また、他の一例を挙げれば、結合剤を二軸押出機にて溶融混練し、サイドホッパーから基材繊維、摩擦調整剤及び必要に応じて配合されるその他の成分を

組み合わせて配合し、押出成形後、所望の形状に機械加工する方法を例示できる。

【0022】また、他の一例を挙げれば、摩擦材組成物を水等に分散させ抄き網上に抄き上げ、脱水してシート状に抄造した後、プレス機にて加熱加圧し結着成形し、得られた摩擦材を適宜切削・研磨加工して所望の形状とする方法を例示できる。

#### 【0023】

【実施例】以下に実施例、比較例及び試験例を挙げ、本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例

式 $K_{0.1}, Mg_{0.1}, Ti_{1.1}, O_1$ で表される層状・板状チタン酸塩（長径 $50\sim60\mu m$ 、短径（厚み） $0.3\mu m$ 、アスペクト比約 $180\sim200$ ）20重量部、アラミド繊維（商品名「ケブラーパルプ」、平均長 $3mm$ 、東レ株式会社製）10重量部、結合剤（フェノール樹脂）20重量部、硫酸バリウム50重量部を混合した原料混合物を、加圧力 $300kgf/cm^2$ 、常温、1分間で予備成形した後、金型による結着成形（加圧力 $150kgf/cm^2$ 、温度 $170^\circ C$ 、時間5分間）を行い、成形後、熱処理（ $180^\circ C$ で3時間保持）した。金型から取り出した後、研磨加工を施して供試ディスクパッドA（JIS D 4411試験片）を得た。

#### 【0024】比較例

比較例として、層状・板状チタン酸塩とアラミド繊維の混合物30重量部に代えて、以下の供試材B～Eそれぞれ30重量部を用いた以外は、上記実施例と同条件にて供試ディスクパッドB～Eを製造した。

供試材B：六チタン酸カリウム繊維（断面径： $5\sim10\mu m$ 、アスペクト比5）

供試材C：アスベスト繊維（6クラス）

供試材D：粗大サイズの六チタン酸カリウム繊維（断面径 $20\sim50\mu m$ 、長さ $100\sim300\mu m$ ）

供試材E：微細針状八チタン酸カリウム繊維（断面径 $0.2\sim0.5\mu m$ 、長さ $5\sim15\mu m$ ）

#### 【0025】摩擦試験

各供試ディスクパッドA～Eにつき、JIS D 4411「自動車用ブレーキライニング」の規定に準じて定速式摩擦摩耗試験（ディスク摩擦面：FC25ねずみ鋳鉄、面圧： $10kgf/cm^2$ 、摩擦速度 $7m/秒$ ）を行って、摩耗率（ $cm^3/Kgm$ ）及び摩擦係数（ $\mu$ ）を測定した。図1及び図2にその測定結果を示す。

【0026】この結果から明らかなように、本発明の摩擦材（供試ディスクパッドA）は、低温から高温域にわたり、アスベスト繊維を利用した比較例の供試ディスクパッドCに比べて耐える摩耗性に優れていることがわか

る。また、摩擦係数においても、温度変化に対し比較的よく安定していることがわかる。

【0027】微細針状チタン酸カリウム繊維を用いた供試ディスクパッドE（比較例）は高い摩擦係数を有し、かつ温度による変化も少なく安定性に優れているが、温度上昇に伴って摩耗抵抗性の急速な劣化を生じている。

【0028】粗大サイズの六チタン酸カリウム繊維を使用した供試ディスクパッドD（比較例）は本発明の摩擦材と同様に安定した摩耗特性を有しているが、摩擦係数の熱的安定性において本発明の摩擦材に劣っている。

【0029】上記実施例で用いた $K_{0.1}, Mg_{0.1}, Ti_{1.1}, O_1$ で表される層状・板状チタン酸塩を酸処理して得られる、式 $H_{0.1}, Mg_{0.1}, Ti_{1.1}, O_1 \cdot nH_2O$ で表される層状・板状チタン酸20重量部を摩擦調整剤として用いる以外は、上記実施例と同様にして供試ディスクパッドを製造し、上記試験例と同様に摩擦試験を行ったところ、供試ディスクパッドAと同様に、低温から高温域にわたり摩耗性に優れており、かつ摩擦係数の熱的安定性において優れていることが確認された。

#### 【0030】

【発明の効果】本発明の摩擦材は、低温から高温域までの広い温度範囲にわたって、優れた安定した摩擦係数と耐摩耗性を有している。従って、自動車、鉄道車両、航空機、各種産業用機器類等に用いられる制動部材用材料、例えばクラッチフェーシング用材料及びブレーキライニングやディスクパッド等のブレーキ用材料等として用いることにより、制動機能の向上、安定化、耐用寿命の改善効果が得られる。

【0031】本発明の摩擦材は、摩擦調整剤として層状・板状チタン酸塩または層状・板状チタン酸を含有することにより、以下のような作用効果を奏する。

1) 摩擦調整剤が平らな層状構造を有しているので安定した摩擦摩耗特性が得られる。

2) 摩擦調整剤のアスペクト比が大きいため摩擦材自体の強度の向上に資する。

3) 摩擦調整剤の流動性が高く、原料混合物の調整が容易である。

4) 吸入性粉塵の発生が極めて少なく、作業環境がクリーンに保てる。

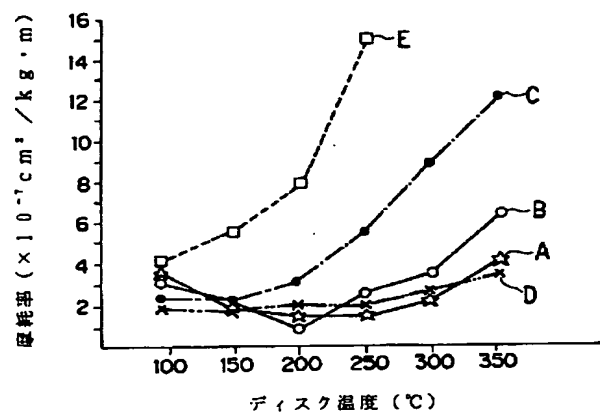
5) 耐熱性が高く、低温～高温の広い温度領域で安定した摩擦係数が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】各供試ディスクパッドのディスクパッド温度と摩耗率との関係を示す図。

【図2】各供試ディスクパッドのディスクパッド温度と摩擦係数との関係を示す図。

【図1】



【図2】

